

3)

**ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASS AND METHOD FOR MANUFACTURING IT**

Patent Number: JP2003095690  
Publication date: 2003-04-03  
Inventor(s): HAYAKAWA NAOYA; YOKOO TOSHINOBU; TAKAHASHI MASAhide  
Applicant(s): CENTRAL GLASS CO LTD  
Requested Patent: JP2003095690 ←  
Application Number: JP20010283575 20010918  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03C3/062; C03C3/097; C08G79/00  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To develop an organic-inorganic hybrid low-melting glass which does not contain lead as a component.

**SOLUTION:** Starting materials of an alkylchlorosilane  $Rx SiCl_{4-x}$ , and phosphoric acid  $H_3 PO_4$  or boric acid  $H_2 BO_3$  or the like are used as raw materials, made coexistent with a metallic chloride salt such as a tin chloride or the like for reaction, and made into a dense, low melting point bulk body.

---

Data supplied from the esp@cenet database -12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-95690  
(P2003-95690A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 3 C	3/062	C 0 3 C	4 G 0 6 2
	3/097		4 J 0 3 0
C 0 8 G	79/00	C 0 8 G	79/00

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-283575(P2001-283575)

(22) 出願日 平成13年9月18日(2001.9.18)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年3月21日 社団法人日本セラミックス協会発行の「2001年年会講演予稿集」に発表

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社  
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 早川 直也

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 横尾 俊信

京都府宇治市菟道門ノ前31-1-120

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

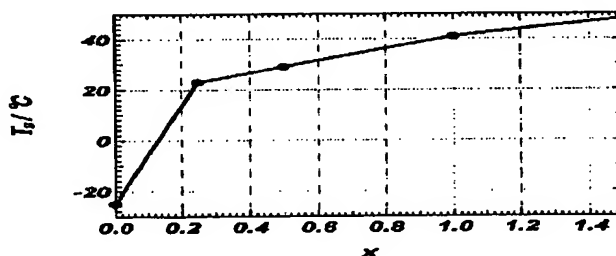
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機-無機ハイブリッド低融点ガラス及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 成分に鉛を含まない有機無機ハイブリッド低融点ガラスを開発した。

【解決手段】 出発原料としてアルキルクロロシラン $R_xSiCl_{4-x}$ およびリン酸 $H_3PO_4$ あるいはホウ酸 $H_2BO_3$ などを出発原料とし、さらに塩化スズ等の金属塩化物を共存させて反応させ、緻密でかつ、低融点バルク体を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $xR_2SiO \cdot 0.33xP_2O_5 \cdot (2 - 0.67x)H_3PO_4$  ( $x=0.5 \sim 3$ ) の組成を持つ有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（ただしRはメチル基又はエチル基）。

【請求項2】  $(3-x)R_2SiO \cdot 2H_3PO_4 \cdot xMO$  ( $x=0.1 \sim 2.5$ ) の組成を持つ有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（ただしMは2価の金属、Rはメチル基又はエチル基）。

【請求項3】 アルキルクロルシランとリン酸を非水系で加熱反応させ有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを製造する方法。

【請求項4】 アルキルクロルシランとリン酸及び金属塩化物を非水系で加熱反応させ有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低融点特性をもつ新規低融点ガラスに関する。さらに詳しくは、この発明は、光導波路などの光機能性材料として有用な、低融点ガラス及びその製造法に関するものである。

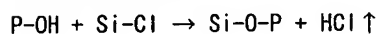
## 【0002】

【従来技術とその課題】 低温で軟化するガラスは「低融点ガラス」といわれ、古くから封着・封止材料、パッシベーションガラス、釉薬などとして広く用いられてきた。また、有機分子の熱分解しない程度の「低温」で作業が可能のため、機能性有機分子を透明なガラスに分散する事によりフォトリソを支える基幹光機能性材料ともなり得る。例えば、Ticikらが開発したSn-Pb-P-F-O系のガラスは100℃前後にガラス転移点を持ち、しかも優れた耐水性を示す。しかしながら、低融点ガラスはその主要構成成分に鉛を含み、昨今の環境保護の流れから代替材料に置き換える必要がある。

【0003】 バルク非晶質（ガラス）の低温合成法としてはゾーゲル法や液相反応法が用いられてきた。ゾーゲル法は金属アルコキシドを加水分解-脱水縮重合することによりバルク体を得る事ができる。しかしながら、バルク体といえども600℃以下の熱処理では完全に緻密なバルク体は得られない。実用材料としてみた場合、それ自身の強度不足や導入物質の酸化、水によるアタックが重大な問題となる。また、液相反応法は収率が低く、また反応系にフッ酸などを用いる事からバルク体の合成は不可能であった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は出発原料としてアルキルクロルシラン $R_xSiCl_{4-x}$ およびリン酸 $H_3PO_4$ などを出発原料とし、アルキルクロルシラン $R_xSiCl_{4-x}$ とリン酸 $H_3PO_4$ を用いた場合、次に示す反応に基づいてバルク体を合成する。



この反応では反応生成物であるHClがガスとして系外に放出されるため、反応は一方向にのみ進行し緻密なバルク体が形成される。リン酸の代わりにホウ酸 $H_3BO_3$ を用いてもSi-O-Bの構造を持つバルク体が形成される。また、これらの系に塩化スズ等の金属塩化物を共存させて反応させても同じく緻密でかつ、低融点バルク体が製造できる。他の金属を用いた場合でも、基本的な反応機構は同じである。

【0005】 本発明の特徴として、アルキルクロルシラン $R_xSiCl_{4-x}$ を用いている点が上げられる。従来技術であってもシリコンなどがあり、高分子ガラス的バルク体を形成することは知られている。シリコンの場合は、シロキサン骨格を有する高分子が絡み合うことにより、あるいは高分子間にある種の有機物で架橋することによりバルク体を得ることができた。このようにして得られたバルク体はプラスチックより高温でも安定なことから多くの応用がなされている。基本的に高分子ガラスであるために気密性や長期安定性など低融点ガラスに劣る。また、一般的に再溶融することができない。

【0006】 本発明ではシリコンの場合と全く異なる新しいコンセプトに基づいている。すなわち、シロキサン骨格を有機官能基でターミネートすることによりネットワーク次元を下げ、ガラス自体を低融点化しているために、プラスチックよりむしろ低融点ガラスに類似している。このために、気密性もよく、シール剤や光機能性を始めとする多くの機能性有機物のホストとして多くの応用が期待できる。

【0007】 本発明において得られるで得られる、有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの好ましい組成としては、 $xR_2SiO \cdot 0.33xP_2O_5 \cdot (2 - 0.67x)H_3PO_4$  ( $x=0.5 \sim 3$ )（ただしRはメチル基又はエチル基）若しくは  $(3-x)R_2SiO \cdot 2H_3PO_4 \cdot xMO$  ( $x=0.1 \sim 2.5$ )（ただしMは2価の金属、Rはメチル基又はエチル基）で表される。またその製造方法はアルキルクロルシランとリン酸又はアルキルクロルシランとリン酸及び金属塩化物を非水系で加熱反応させることよりなる。本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの構造式において、xが下限以下の場合には水酸基が過大となってガラス化せずバルク体とならないため適当ではない。一方、xが上限値を越える場合は構造的にありえない組成になったり、ガラス化範囲を越えたりして好ましくない。

【0008】 本発明で得られる低融点ガラス及び製法の特徴を列挙すると次のようになる。

●均一なバルク体である。

●反応系に水を含まないために容易に無水のバルク体を得ることができる。

●反応温度は室温から数百℃程度であり、バルク体合成時のエネルギーを抑制することができるため、環境負荷が小さい。

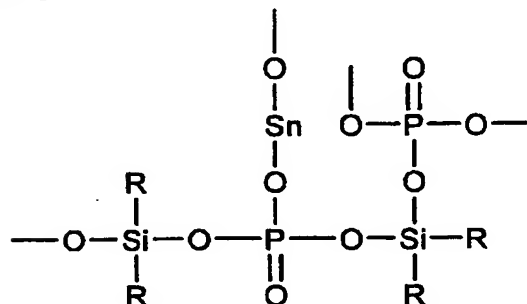
- 得られた非晶質バルク体はガラスの性質を備えている。
- 得られたバルク体はガラスの特徴である高い成形性を有しており、ファイバや薄膜形状への加工が容易である。
- 目的生成物以外の反応生成物は気化し、系外へと放出される。
- 酸化物骨格およびそれに結合した有機官能基により形成されているため、従来の有機-無機複合体と比べて組成による物性の制御性が高い。
- 有機官能基の存在により、多量の機能性有機物をガラス中に導入することができる。また、その種類を変えることによる導入する有機物の種類を選択することができる。

【0009】本発明において、反応時に共存させて用いられる金属塩化物としては、二価の金属の塩化物等があげられるが、これらのうちで好ましい金属はSnの他にGe, Al, Znがある。

【0010】また、Sn系のガラスとしては、例えば  $(3-x)R_2SiO \cdot 2H_3PO_4 \cdot xSnO_2$  で  $x=1$  の場合次のような構造をとる。

【0011】

【式1】



【0012】

【実施例】以下実施例をあげて本発明を説明する。

【0013】実施例1

出発原料にはオルトリン酸 ( $H_3PO_4$ )、ジメチルジクロロシラン ( $Me_2SiCl_2$ )、ジエチルジクロロシラン ( $Et_2SiCl_2$ )、塩化スズ ( $SnCl_2$ ) を用いる。作製サンプルの組成は  $H_3PO_4 : Me_2SiCl_2 : SnCl_2 = 2 : 3-x : x$  とする。窒素雰囲気下の反応装置中でオルトリン酸を  $40^\circ C$  に加熱して液体にした後にジアルキルジクロロシランを加え、3時間加熱・攪拌した。この過程で徐々に昇温し、 $100^\circ C$  まで加熱した。この段階で塩化スズを添加した。これを同じく窒素雰囲気下  $250^\circ C$  でさらに1時間加熱し、最終生成物を得た。作製装置を図1に、作製スキームを図2に示す。

【0014】得られた試料は図3に示すように、組成に応じて様々なガラス転移点を示す。ガラス転移温度は-

$20 \sim 50^\circ C$  まで組成に応じて変化した。これは塩化スズを添加することにより、より強固なネットワークが形成されたことを反映しているものと考えられる。このことは高分子ガラスとは異なりネットワーク次元だけではなく、バルク体構成元素間の化学結合性もガラス転移温度に影響を与えることを示している。アルキルクロロシランの有機部分あるいは同時に添加する金属を適切に選択することにより、非常に広範囲な物性制御が可能となる。

【0015】実施例2

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化ゲルマニウムを使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られた。作製サンプルの組成は  $H_3PO_4 : Me_2SiCl_2 : GeCl_2 = 2 : 3-x : x$  であった。また、この試料のガラス転移点は組成に応じて様々な傾向を示す。結果を図4に示す。

【0016】実施例3

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化アルミニウムを使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られた。作製サンプルの組成は  $H_3PO_4 : Me_2SiCl_2 : AlCl_3 = 2 : 3-x : 2/3$  であり、そのガラス転移点は組成に応じて様々な傾向を示す。結果を図4に示す。

【0017】実施例4

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化亜鉛を使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られた。作製サンプルの組成は  $xH_3PO_4 : Me_2SiCl_2 : ZnCl_2 = 2 : 3-x : x$  であり、そのガラス転移点は組成に応じて様々な傾向を示す。結果を図4に示す。

【0018】実施例5

実施例1と同様な作製装置で、出発原料にはオルトリン酸 ( $H_3PO_4$ )、ジメチルジクロロシラン ( $Me_2SiCl_2$ )、ジエチルジクロロシラン ( $Et_2SiCl_2$ ) を用いた。作製サンプルの組成は  $xR_2SiO \cdot 0.33xP_2O_5 \cdot (2-0.67x)H_3PO_4$  ( $x=0.5 \sim 3$ ) とする。窒素雰囲気下の反応装置中でオルトリン酸を  $40^\circ C$  に加熱して液体にした後にジアルキルジクロロシランを加え、3時間加熱・攪拌した。この過程で徐々に昇温し、 $100^\circ C$  まで加熱した。これを同じく窒素雰囲気下  $250^\circ C$  でさらに1時間加熱し、最終生成物を得た。

【0019】得られた試料は  $250^\circ C$  で液体状であり、温度の上昇で粘性は低下した。また  $x$  の値の増加 (アルキルクロロシラン添加量の増加) に従って、粘性は増加した。ガラス転移温度の組成依存性は表1のようになった。

【0020】

【表1】

X=	0.5	1.0	2.0	3.0
R=Me	測定不可	測定不可	-26	-26
R=Et	測定不可	測定不可	-60	-60

## 【0021】

【発明の効果】本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの反応は、室温から数百℃の低温で合成できる無水の低融点ガラスで、得られたガラスは低いガラス転移温度と高い成形性（再溶融も可能）を有し、ファイバーや薄膜形状への加工が容易で、有機分子の熱分解しない程度の低温で機能性有機分子を分散させるホスト材料となりうる。

## 【図面の簡単な説明】

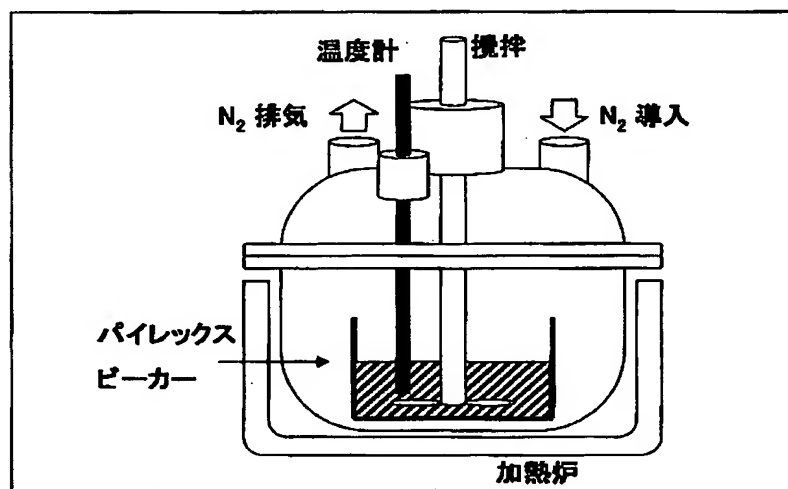
【図1】本発明の低融点ガラス反応装置の概念図

【図2】本発明の低融点ガラス反応スキームの概念図

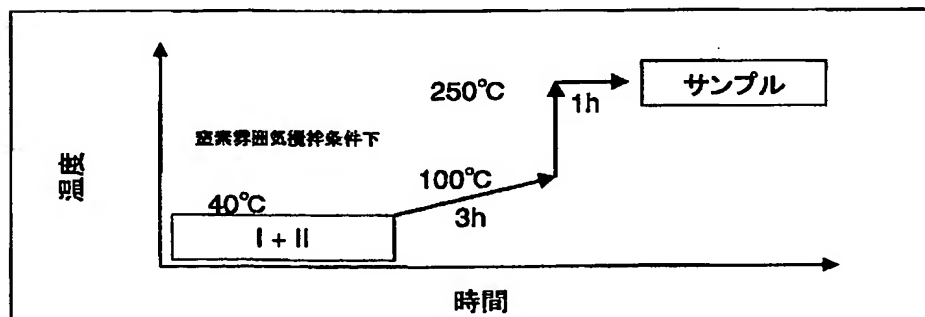
【図3】スズ添加低融点ガラスの転移温度の組成依存性を示すグラフ

【図4】Ge、Al、Znそれぞれ添加低融点ガラスの転移温度の組成依存性を示すグラフ

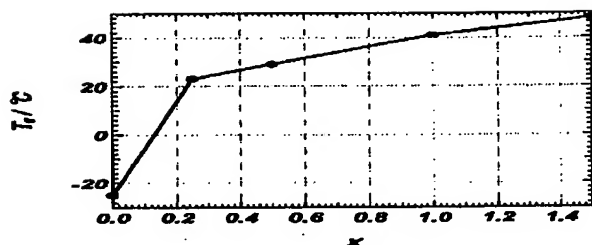
【図1】



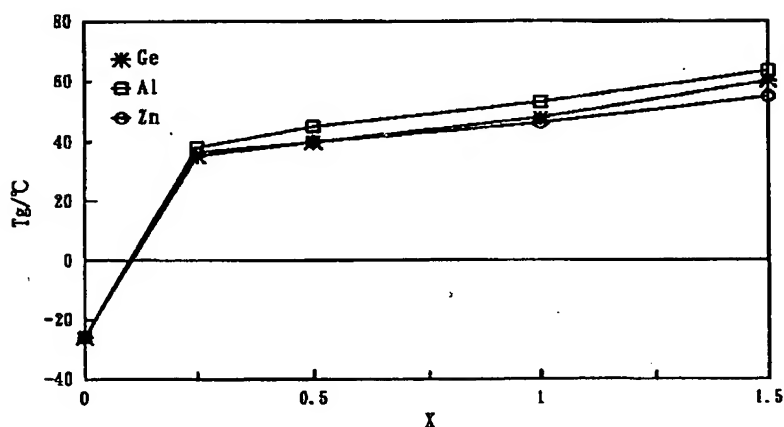
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年8月5日(2002. 8. 5)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $xR_2SiO \cdot 0.33xP_2O_5 \cdot (2 - 0.67x)H_3PO_4$  ( $x=0.5 \sim 3$ ) の組成を持つ有機-無機ハイブリッド低融点ガラス (ただし R はメチル基又はエチル基)。

【請求項2】  $(3-x)R_2SiO \cdot 2H_3PO_4 \cdot xMO$  ( $x=0.1 \sim 2.5$ ) の組成を持つ有機-無機ハイブリッド低融点ガラス (ただし M は2価の金属、R はメチル基又はエチル基)。

【請求項3】 アルキルクロルシランとリン酸を非水系で加熱反応させて請求項1に記載の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを製造する方法。

【請求項4】 アルキルクロルシランとリン酸及び金属塩化物を非水系で加熱反応させて請求項2に記載の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを製造する方法。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 雅英

京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舎1-

Fターム(参考) 4G062 AA01 AA08 AA09 BB01 DA04  
DA05 DA06 DB01 DB02 DC01  
DD04 DD05 DD06 DE01 DE02  
DF01 EA01 EA10 EB01 EC01  
ED01 EE01 EF01 EG01 FA01  
FA10 FB01 FC01 FD01 FD02  
FE01 FE02 FF01 FG01 FH01  
FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10  
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01  
HH03 HH05 HH07 HH09 HH11  
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ02  
JJ03 JJ05 JJ07 KK01 KK03  
KK05 KK07 KK10 MM08 NN32  
NN34  
4J030 CA02 CB32 CC16 CC17 CD11  
CE02 CG06